

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-45712

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月18日

(51) Int. Cl.*	識別記号	F I
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58
C 0 1 G 19/00		C 0 1 G 19/00 A
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02 D
10/40		10/40 Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平10-115594	(71) 出願人	000108030 セイミケミカル株式会社 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号
(22) 出願日	平成10年(1998) 4月24日	(72) 発明者	能代 誠 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号 セイミケミカル株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平9-138869	(72) 発明者	飯井 清作 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号 セイミケミカル株式会社内
(32) 優先日	平 9 (1997) 5月28日	(72) 発明者	藤江 良紀 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号 セイミケミカル株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 泉名 龍治 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】安全性に優れ、放電電位が高く、放電容量が大きく、かつサイクル特性に優れた非水電解液二次電池の提供。

【解決手段】正極、負極、及びリチウム塩を含む非水電解液からなる非水電解液二次電池において、前記負極の活物質が Sn、Zn、及び P を含む複合酸化物である非水電解液二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】正極、負極、及びリチウム塩を含む非水電解液からなる非水電解液二次電池において、前記負極の活物質がSn、Zn、及びPを含む複合酸化物であることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】前記複合酸化物は非晶質である請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】負極の活物質が、式1で示される複合酸化物である請求項1又は2記載の非水電解液二次電池。

$\text{SnZn}_i\text{P}_j\text{O}_k$ ……式1

(ただし、式1において、 $0.01 \leq h \leq 1.0$ 、 $0.1 \leq i \leq 2.0$ 、 $2.0 \leq j \leq 5.0$ である。)

【請求項4】負極の活物質が、F、Al、Cu、Ni、Mn、Co、Fe、Bi、Sb、Cr、Ti、Zr、In及びGaからなる群から選ばれる少なくとも1種を含量でSnに対して20原子%以下含む請求項1、2又は3記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、放電電位、放電容量及び充放電サイクル寿命等の充放電特性に優れ、かつ安全性の高い負極活物質を用いた非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】非水電解液二次電池用負極活物質としては、リチウム二次電池の商品化当初から検討されたリチウム金属やリチウム合金が代表的であるが、充放電中にリチウム金属が樹枝状に成長し、内部ショートしたり、発火する危険性があった。

【0003】これに対し、安全性を高めるために実用化されたのが、リチウムを吸蔵、放出できる炭素質材料である。しかし、このような炭素質材料も、それ自身が導電性を有するので、過充電や急速充電した場合、炭素質材料の上に樹枝状のリチウム金属が析出する危険性があった。現状での対策としては、充電器の工夫や過充電を防ぐシステムが導入されているが、そのため本来炭素質材料が有する充放電容量が制限されてきた。また、炭素質材料は密度が小さいため、単位体積あたりの容量が小さい欠点がある。

【0004】これに対し、高度に安全性が配慮され、かつ高放電電位、高放電容量を有する非水電解液二次電池を実用化するための負極活物質の検討が数多くなされてきた。最近では、負極材料としてSn酸化物及びSnを含む複合酸化物が提案されている(特開平6-338325、特開平7-122274、特開平7-288123、特開平8-138653、特開平8-203527)。しかし、これらの酸化物、複合酸化物系材料を負極活物質として使用した場合でも、サイクル特性は充分なものではなく、充放電サイクル特性がさらに優れ、より高放電電位、より高放電容量を有する非水電解液二次

電池を得るための負極活物質材料が望まれている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、負極活物質を検討することにより、安全性が高く、高放電電位、高放電容量を有し、かつサイクル特性が優れた非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、正極、負極、及びリチウム塩を含む非水電解液からなる非水電解液二次電池において、前記負極の活物質がSn、Zn、及びPを含む複合酸化物であることを特徴とする非水電解液二次電池を提供する。

【0007】本発明者らは非水電解液二次電池の負極活物質材料を鋭意検討した結果、負極活物質材料のSnとPの複合酸化物に対して、Znを加えることが、二次電池のサイクル特性を向上させ、高性能化をはかるうえで顕著な効果があることを見出した。

【0008】理由は明確ではないが、SnとPの複合酸化物において吸蔵、放出可能なリチウムの量が8当量であるのに対し、この複合酸化物にZnを加えることにより、吸蔵、放出可能なリチウムの量が10当量程度まで増加し、その結果二次電池の容量が増大し、性能が高まると考えられる。また、Znを加えることによりSnとPの複合酸化物の構造がリチウムを吸蔵した状態で安定化し、その結果としてサイクル特性が改良されと考えられる。なお、本明細書においてSnとPの複合酸化物にA当量のリチウムが吸蔵されるとは、該複合酸化物中のSn1原子に対して吸蔵されるリチウム原子の数がAであることを示し、例えばSnZn、P、O₁においてはLi、SnZn、P、O₁となることをいう。

【0009】本発明で用いるSn、Zn、及びPを含む複合酸化物は、非水電解液二次電池用負極活物質として用いたときに高性能かつ高持続性を発現するためには非晶質であることが好ましい。ここでいう非晶質とは、CuK α 線を用いたX線回折において、少量の結晶性のピークを有してもよいが、全体としては2 θ 値で20~70度の範囲の全域でブロードな散乱帯を与える物質をいう。

【0010】また、本発明におけるSn、Zn、及びPを含む複合酸化物は、2 θ 値が5~30度の範囲内に結晶性のピークを有してもよいが、そのピーク強度としては2 θ 値で20~40度の領域のブロードな散乱帯の山の頂点の強度の3倍以下であることが好ましい。

【0011】本発明におけるSn、Zn、及びPを含む複合酸化物の合成において、主原料としてはSn、Zn、Pそれぞれの酸化物を用いることが好ましい。ここでいう原料の酸化物には、化学処理や加熱処理等により酸化物となる化合物、例えば水酸化物や炭酸塩、硝酸塩等の塩を含む。

【0012】原料となるSn化合物としては、SnO、